

# 軟 X 線を用いた金属/絶縁体界面における金属誘起ギャップ準位の研究

木口 学 北海道大学大学院 理学研究科 化学専攻 〒060-0810 北海道札幌市北区10条西 8 丁目

斉木幸一郎 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

## 要旨

制御された金属/絶縁体界面を作製し、界面の電子状態を x 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を用いて調べた。金属上に層状成長したアルカリハライド (絶縁体) 薄膜において吸収端前に **pre-peak** が観測された。X 線光電子分光、Auger 電子分光の結果と組み合わせることで、この **pre-peak** の起源を金属誘起ギャップ準位 (MIGS) である事を明らかにし、曖昧さなく MIGS の存在を明らかにすることができた。さらに、ピーク強度の偏光依存性、膜厚依存性の結果から、MIGS が(1)  $p_z$  ( $z$ : 表面垂直) 型(2)表面数原子層に局在した(3)アニオンに局在した準位であることも明らかにした。

## 1. はじめに

異なる物質が接したヘテロ界面では、それぞれの単体にはない新たな物性の発現の期待から様々な研究が行われ、その成果は実社会で応用されている。これまでヘテロ界面の研究は主として金属、半導体に限定されていたが、最近、金属/絶縁体ヘテロ界面も基礎科学、応用面から注目されるようになってきた。たとえば、高性能のトランジスタを作製するためには、良質な絶縁体薄膜を導電性の基板上に作製する必要がある。また次世代の記録媒体の動作素子として注目されている磁気トンネル接合においても金属/絶縁体界面の作製がキーとなる。そして、界面の電子状態に関連し、絶縁体のバンドギャップが界面で減少するバンドギャップナローイング、その極限である金属-絶縁体転移<sup>1,2)</sup>、界面電子状態の 1 種である金属誘起ギャップ準位の発現、さらには界面超伝導の発現<sup>3)</sup>など興味ぶかい現象が理論から予想されている。

ここで金属誘起ギャップ準位 (MIGS) について簡単に説明する。金属と半導体 (絶縁体) を接すると、金属の自由電子的な波動関数が半導体 (絶縁体) 側に浸みだし、バンドギャップ中に新たな界面準位を形成する<sup>4)</sup>。これが MIGS である。MIGS は界面におけるバンドアライメントを規定し、金属/半導体界面のショットキー障壁の高さを決定する重要な界面電子状態である<sup>5)</sup>。

金属/絶縁体界面に発現する電子状態は興味深い、その電子状態を測定するには様々な問題がある。特に(1)金属と絶縁体の化学結合が大きく異なるため、良質な界面を作製する事が難しい事と、(2)通常の電子分光では基板からの信号が界面からの信号に比べ圧倒的に大きく、界面由来の信号を検出する事が困難であるという 2 点が問題となる。したがって、これまで金属/絶縁体界面特有の電子状態を明らかにした報告例はほとんど無かった。

最近、我々は金属単結晶表面上に絶縁体であるアルカリハライドを層状にエピタキシャル成長させることに成功し

た<sup>6,7)</sup>。つまり良質な金属/絶縁体界面を用意する事が可能になり、(1)の問題点をクリアした。さらに、(2)の問題点をクリアするために、実験手法として元素選択性を有する x 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を用いた。たとえば Cl K-edge NEXAFS は Cl 1s 軌道から Cl-p 型の空軌道への電子遷移を観測している、定性的には Cl の空軌道の電子状態密度をあたえる。Cl の内殻を励起するので、例えば Cu (001) 上に成長した LiCl 薄膜について NEXAFS を測定すれば LiCl 薄膜のみが観測され、基板からの信号に妨害されることなく界面電子状態を議論する事が可能である。また、偏光した x 線を用いることで、電子状態の空間対象性について議論する事もできる。さらに入射も出射も高エネルギーの x 線 (~3 keV: 侵入長~1000 nm) を利用する蛍光 x 線収量法を用いるので、界面からの信号を減衰することなく検出できるという長所もある。

そこで本研究では制御されたアルカリハライド/金属界面を作製し、NEXAFS を用いて MIGS の検出、MIGS の特徴を明らかにする事を目的とした<sup>8)</sup>。理論的なサポートを得るため、モデル系について第 1 原理計算もおこなった。本論文では、さらに偏光依存性測定から MIGS の空間異方性、膜厚依存性から MIGS の侵入長を評価した結果についてのべる。最後に、吸収端を変えた測定から MIGS の局在性について議論をおこなう。

## 2. 実験

実験は全て超高真空チャンバー内で行った。研磨した Cu (001), Ag (001) 単結晶基板をチャンバーに導入し、Ar スパッタリング、900 K のアニールを繰り返し清浄化した。LiCl, KCl などのアルカリハライドは Knudsen cell を用い、基板温度室温にて真空蒸着した。膜厚は水晶振動子によりモニターし、成長速度は 1 mono layer (ML: 0.3 nm)/min 程度である。薄膜の結晶性は反射高速電子線回折 (RHEED)、組成は Auger 電子分光を用いて測定した。

RHEED からアルカリハライドの単結晶薄膜が金属基板上に層状にエピタキシャル成長している事を確認した。

NEXAFS, XPS 測定は高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所 放射光実験施設 (PF) にある軟 x 線 2 結晶分光ライン BL-11B にて行った<sup>9)</sup>。Cl-K 端領域において直線偏光度は97%以上, エネルギー分解能はおよそ 1.5 eV である。UHV 対応ガスフロー比例計数管を用いて, 蛍光 x 線収量法により測定をおこなった。X 線光電子分光 (XPS) は理学電機の半球型エネルギー分析器 RIGAKU XPS-7000 をもちいた。

### 3. 結果

#### 3.1 MIGS の検出

Fig. 1 に LiCl/Cu(001), LiCl/Ag(001), KCl/Cu(001), KCl/Ag(001) における NEXAFS のアルカリハライド薄膜の膜厚依存性の結果をしめす。x 線の入射角は表面水平方向から15度 (射入射) である。そして, スペクトルは Cl の絶対量に比例する edge-jump で規格化した。全ての系において, 薄膜の膜厚を薄くすると吸収端より前に pre-peak が観測された。この pre-peak 強度は膜厚の減少と共に増大した。pre-peak の発現は, NEXAFS の原理からフェルミ面より高エネルギー側, また Cl の吸収端より前に観測されたという事から真空準位より低エネルギー側に新たな界面準位が形成された事を意味する。10 ML 近く成長した後も pre-peak が観測されたことは, この準位が 1

層の薄膜に特有な電子状態でなく, 界面に特有な電子状態であることを意味する。

つづいて, NEXAFS で観測された新たな準位の由来を明らかにするために, 界面の化学結合状態を Cl 1s XPS, Auger 電子分光により測定した。Fig. 2 (a) は LiCl/Cu(001) における Auger スペクトルの膜厚依存性の結果である。LiCl 膜厚の増加と共に Cu MMM Auger ピークが減少し, Cl LMM Auger ピークが増大している。ここで注目したいのは Cu MMM Auger ピークのエネルギーである。Auger ピークのエネルギーは化学状態により変化する。たとえば Ru(0001) 上に CO や O が化学吸着すると Ru の Auger ピークが 0.3 eV 近くシフトする事が知られている<sup>10)</sup>。LiCl/Cu(001) において, 60 eV 近くの表面敏感な Cu MMM ピークのエネルギーは, LiCl が成長しても 0.1 eV の精度で基板 Cu の値から変化しなかった。この事は基板 Cu(001) が LiCl 薄膜と化学結合を形成していない事を意味する。

Fig. 2 (b) は LiCl/Cu(001) における Cl 1s XPS の膜厚依存性の結果である。比較のため, バルク LiCl, CuCl の Cl 1s 結合エネルギー位置もしめした。CuCl の Cl 1s の結合エネルギーは LiCl の Cl に比べ 3 eV 程度低い。したがって LiCl が界面で基板 Cu と化学結合を形成した場合, 低結合エネルギー側にサテライトピークが出現すること, 又はテールを引くことが予想される。しかし, 図から明らかなように膜厚の小さい時でも, サテライトピーク

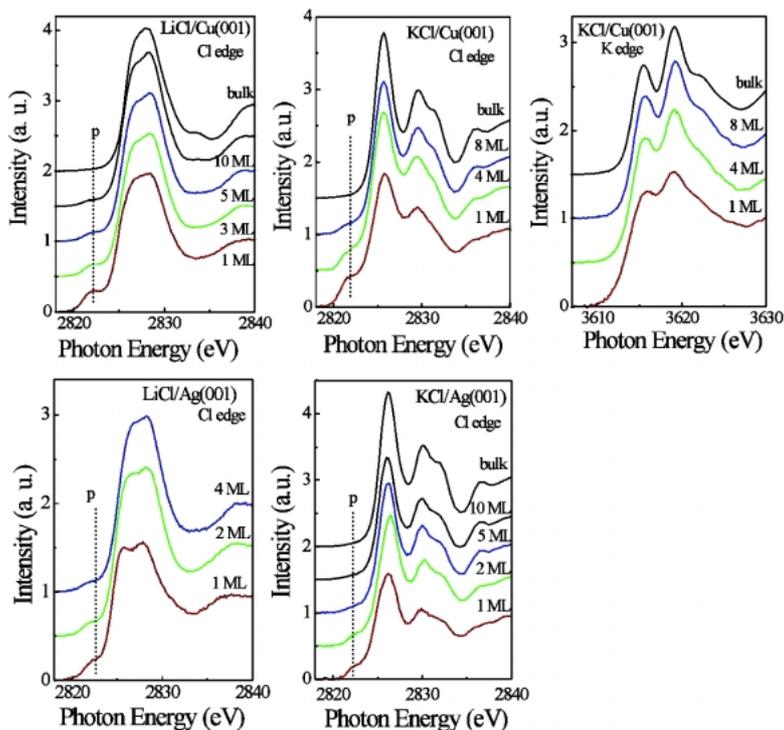


Figure 1. NEXAFS spectra for LiCl/Cu(001), LiCl/Ag(001), KCl/Cu(001), and KCl/Ag(001) as a function of film thickness.

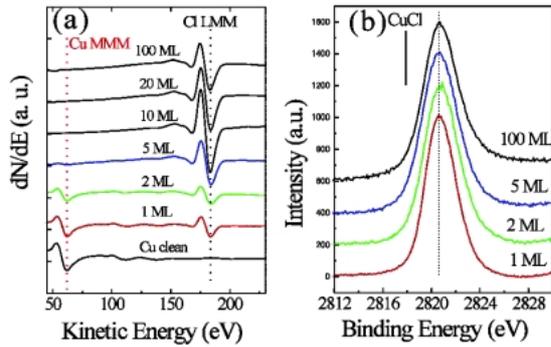


Figure 2. (a) Auger spectra for LiCl/Cu(001) as a function of film thickness, (b) Cl 1s XPS for LiCl/Cu(001) as a function of film thickness with a photon energy of 2900 eV. The binding energies are defined with respect to the Fermi level, where the binding energy of the bulk LiCl and CuCl is also indicated.

は観測されず、またピークのエネギー位置、半値幅ともに変化しなかった。この結果はLiClが界面でCuと化学結合を形成していない事を裏付ける。

以上、(1) NEXAFSにより種々の系で pre-peak が共通に観測される、(2) pre-peak は薄膜で強く観測される、(3) 基板金属の化学状態は変化していない、(4) 薄膜の化学状態も変化していない、という事から NEXAFS で観測された pre-peak は局所的な化学結合に由来する電子状態ではなく、単に絶縁体と金属が近接することにより形成された界面準位、つまり金属誘起ギャップ準位 (MIGS) である事が明らかになった。我々は制御された界面について X 線吸収分光を用いる事で曖昧さなく、MIGS を測定する事に成功したのである。

ここで、LiCl/Cu(001)モデル系について行った第1原理計算の結果を紹介する<sup>8)</sup>。計算は Fig. 3(a)に示すようなCu 5層、LiCl 1層のスラブモデルを周期的境界条件のもと、擬ポテンシャル、平面波基底を用いた局所密度汎関数法に基づいて行った。Fig. 3(b)にLiCl/Cu(001)のバンド計算結果を示す。比較のため孤立LiCl 1層の結果(赤)もしめした。LiCl/Cu(001)においてバンドギャップ中に多数のバンドが形成されているが、そのいくつかを取り出し波動関数の振幅の絶対値をプロットした結果を Fig. 3(b)の緑の枠内にしめした。左2つのギャップ内波動関数はLiCl薄膜とCu基板両方に振幅があり、まさにMIGSに対応する。計算からもLiCl/金属界面にMIGSが形成される事が確かめられた。さらに、基板をCuからジェリウムに変えて計算も行って見たが、同様にギャップ中にMIGSに対応する状態が観測され一般性が確かめられ、さらにMIGSが界面1, 2原子層に局在している事も明らかになった。

### 3.2 MIGS の特徴

実験と理論計算からアルカリハライド/金属界面にMIGSが形成される事を明らかにしたので、つづいて、

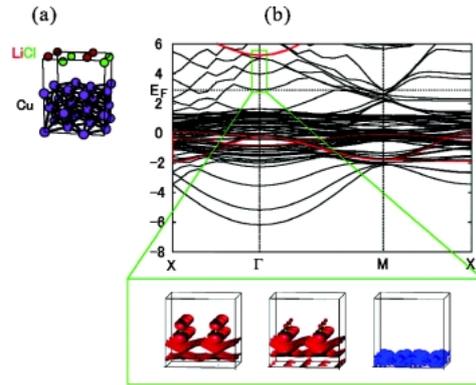


Figure 3. (a) Slab model of 1 ML thick LiCl/Cu(001). (b) The band structure of 1 ML LiCl/Cu(001) (black) as compared with that for an isolated 1 ML LiCl (red). In the green square, contours of the absolute value of the LDA wave functions for the in-gap states, along with the atomic configuration. The wave functions having amplitudes on both Cl and Cu atoms are shown in red.

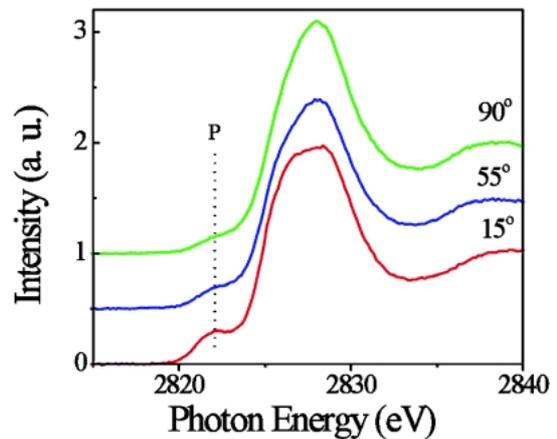


Figure 4. Polarization dependent NEXAFS for 1 ML thick LiCl/Cu(001).

NEXAFSの偏光依存、膜厚依存性の結果からMIGSの特徴について調べた結果を紹介する。

まず、偏光依存性NEXAFSによるMIGSの空間異方性の結果をしめす。偏光したx線を試料に直入射した場合、電場ベクトルは表面平行方向を向くので、選択則によりNEXAFSは表面平行方向を向いた波動関数に由来する電子状態を選択的に観測する。逆に、斜入射では表面垂直方向を向いた波動関数に由来する電子状態を選択的に観測する。Fig. 4は1 ML LiCl/Cu(001)におけるNEXAFSのx線入射角依存性を示した結果である。MIGS由来のpre-peakは斜入射で強く観測され、MIGSが界面から垂直方向に伸びた準位である事があきらかになった。この結果は理論計算で求めたMIGSの波動関数が垂直方向に伸びている結果(Fig. 3(b))ともよく一致している。

つづいて、膜厚依存性からMIGSの侵入長について評価した結果をしめす。Fig. 5は種々のアルカリハライド/

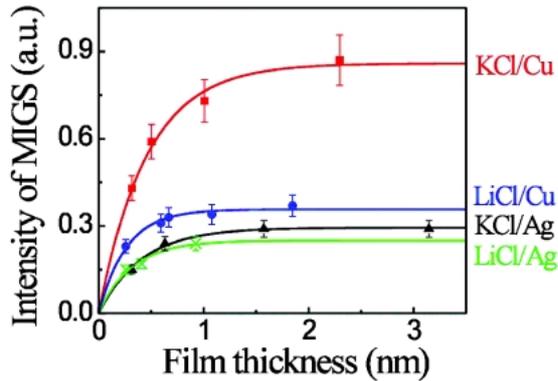


Figure 5. Intensity of MIGS peak (not normalized by the edge-jump unlike in Fig. 1) versus the film thickness for LiCl/Cu, LiCl/Ag, KCl/Cu, KCl/Ag. The curves are the least-square fit to  $F(x)$ .

金属について pre-peak 強度の膜厚依存性を示した結果である。強度は **Fig. 1** と異なり、edge-jump で規格化せず絶対値で表現した。ここで、MIGS 強度が界面からの距離に従い指数関数的に減少する事を仮定した。つまり界面からの距離  $x$  における MIGS 強度 ( $f(x)$ ) は  $I_0$ ,  $\lambda$  をそれぞれ界面での MIGS 強度、侵入長とすると  $I_0 \exp(-x/\lambda)$  となる。NEXAFS の検出長が 1000 nm 程度あることを考慮すると、膜厚  $X$  の薄膜において NEXAFS で観測される MIGS 強度 ( $F(X)$ ) は  $f(x)$  を 0 から  $X$  まで積分した  $I_0\lambda(1 - \exp(-X/\lambda))$  で表現できる。実験結果を ( $F(X)$ ) に最小 2 乗 fitting することで、MIGS の侵入長  $\lambda$  を求めた。その結果、MIGS の侵入長は KCl/Cu(001) では 0.46 nm, KCl/Ag(001) では 0.41 nm, LiCl/Cu(001) では 0.26 nm, LiCl/Ag(001) では 0.29 nm と求めた。ここから 2 つの事が明らかになった。1 つは MIGS が界面から 1, 2 層までに局在していること、2 つめは侵入長が基板金属に依存せず、むしろアルカリハライドに依存する事である。

MIGS の侵入長がアルカリハライドに主に依存した理由を考察する。MIGS は金属の波動関数の浸みだしに由来するので、有限障壁の井戸型ポテンシャルの浸みだしを考えればよい。量子力学によれば波動関数の浸みだしはポテンシャルの高さの 1/2 乗に反比例する。フェルミ準位がバンドギャップ中央にあると考えるならば、アルカリハライド/金属における障壁の高さはバンドギャップの半分と考えることができる。したがってバンドギャップ ( $E_G$ ) の大きな LiCl ( $E_G = 9.4$  eV) は小さな KCl ( $E_G = 8.4$  eV) に比べ MIGS の侵入長が短く、そして侵入長は金属に依存しないのである。

最後に MIGS の水平方向の空間局在性について議論する。K 端 NEXAFS, Cl 端 NEXAFS はそれぞれ K と Cl の p 型空軌道の状態密度をあたえる。したがって、KCl 薄膜について両吸収端を測定し、MIGS 由来の pre-peak 強度を比較する事で面内の局在性について議論する事が可能である。**Fig. 1** には KCl/Cu(001) における Cl 端 NEX-

AFS の結果にあわせ、K 端 NEXAFS の結果をしめした。pre-peak は Cl 端に観測されるが、K 端には観測されなかった。この事は、MIGS がアニオンに局在している事をしめしている。

#### 4. まとめ

Cu, Ag 金属単結晶表面上に LiCl, KCl アルカリハライド単結晶薄膜を層状にエピタキシャル成長させ、制御された絶縁体/金属界面を作製した。界面の電子状態を NEXAFS, AES, XPS を用いて測定した。その結果、絶縁体が金属と単に近接するだけで、界面に金属誘起ギャップ準位 (MIGS) が形成される事を明らかにした。偏光依存性の結果から MIGS が界面から垂直方向に伸びた準位であること、膜厚依存性の結果から界面 1, 2 層に広がった準位であることが明らかになった。MIGS の侵入長はアルカリハライドに主に依存し、バンドギャップの大きさが小さいほど侵入長は長い。そして、KCl/Cu(001) において、K 端, Cl 端の比較から MIGS がアニオンに局在した準位である事もわかった。

#### 謝辞

実験の共同研究者として吉川元起氏 (齊木研大学院生) に、理論の共同研究者として東京大学大学院理学系研究科の有田亮太郎博士、青木秀夫教授に感謝したい。放射光実験は PF-PAC (No. 2001G336) のもと行った。

#### 参考文献

- 1) P. W. Anderson: in *Elementary Excitation in Solids, Molecules and Atoms*, Part A, ed. by J. A. Devreese *et al.* (Plenum Press, 1974).
- 2) R. Arita, Y. Tanida, K. Kuroki and H. Aoki: *Phys. Rev. B* **64**, 245112 (2001).
- 3) V. L. Ginzburg and D. A. Kirzhnits: "High-Temperature Superconductivity" (Consultants Bureau, 1982).
- 4) S. G. Louie and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* **13**, 2461 (1976).
- 5) J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984).
- 6) M. Kiguchi, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa and A. Koma: *Phys. Rev. B* **63**, 205418 (2001).
- 7) M. Kiguchi, S. Entani, K. Saiki, H. Inoue and A. Koma: *Phys. Rev. B* **66**, 155424 (2002).
- 8) M. Kiguchi, R. Arita, G. Yoshikawa, Y. Tanida, M. Katayama, K. Saiki, A. Koma and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 196803.
- 9) T. Ohta, P. M. Stefan, M. Nomura and H. Sekiyama: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **246**, 373 (1986).
- 10) M. P. Hooker, J. T. Grant and T. W. Haas: *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 325 (1975).

著者紹介



木口 学  
専攻 表面, 界面物性  
kiguti@sci.hokudai.ac.jp

1999年 東京大学大学院理学系研究科博士課程中退, 理学博士  
1999-2004年 東京大学大学院新領域創成科学研究科助手  
2004年 北海道大学大学院 理学研究科 講師 現在に至る



斉木幸一郎  
専攻 表面科学  
saiki@k.u-tokyo.ac.jp

1981年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 工学博士  
1981年 東京大学工学部物理工学科助手, 理学部化学科講師, 助教授を経て  
1999年 東京大学大学院新領域創成科学研究科教授, 現在に至る

## Study on metal induced gap states at metal/insulator interface using soft X-ray

Manabu KIGUCHI Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Kita 8 Nishi 5, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan  
Koichiro SAIKI Department of Complexity Science & Engineering, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

### Abstract

A well defined metal/insulator interface is fabricated, and the electronic structure of the interface is studied by near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS). A pre-peak is observed below the bulk edge onset for alkali halide thin films grown on metal substrates. Combining with the X-ray photoemission spectroscopy, Auger electron spectroscopy results, metal induced gap states (MIGS) are revealed to be formed at the metal/insulator interface. The polarization and thickness dependent NEXAFS results indicate that MIGS are  $p_z$  ( $z$ :  $\perp$  surface) like, and localized within 1~2 ML at the interface. Furthermore, MIGS are found to be localized at the anion site.